

⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschluft

⑩ DE 197 16 234 A 1

⑪ Int. Cl. 6:

B 05 D 7/14

C 25 D 13/00

B 05 D 1/38

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦1 Anmelder:

Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

⑦4 Vertreter:

Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Shafik, Ahmed, Dipl.-Chem. Dr., 42369 Wuppertal, DE; Stranghöner, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 45549 Sprockhövel, DE; Fritz, Pamela, 42277 Wuppertal, DE; Klein, Klausjörg, Dipl.-Ing., 42289 Wuppertal, DE; Pfeiffer, Heinz-Peter, Dipl.-Chem. Dr., 42349 Wuppertal, DE; Solbach, Andrea, 42277 Wuppertal, DE

⑦5 Entgegenhaltungen:

DE	1 96 12 898 C1
GB	13 09 356
US	45 00 399
EP	04 48 280 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑧4 Verfahren zur Herstellung von mehrschichtig lackierten Automobilteilen und Automobilkarosserien

⑧5 Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilteile oder Automobilkarosserien, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig eine Grundierungsüberzugschicht aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und ggf. zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf eine zweite Überzugsschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel sowie weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, wobei im Coil-Coating-Verfahren zur Herstellung einer Grundierungsüberzugschicht ein Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht wird, das elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen, und das, bezogen auf seine Festharzzusammensetzung, 55-80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2-10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0-20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10-30 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate enthalten, wobei die Summe der Festharze stand für den Überzugsmittels 100 Gew.-% ergibt.

DE 197 16 234 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02 98 802 014/640

DE 197 16 234 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilteile, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig eine Grundierungsüberzugsschicht aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend entsprechende Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt werden, worauf eine zweite Überzugsschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel sowie weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, sowie ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilkarosserien.

Stand der Technik bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen ist zunächst die Herstellung der Karosserie. Dabei werden entsprechend geformte Blechteile ausgestanzt und verformt, beispielsweise durch Tiefziehen unter Verwendung von Tiefziehhilfsmitteln, dann im allgemeinen durch Schweißen zusammengebaut und anschließend aufwendig gereinigt sowie im allgemeinen beispielsweise durch Phosphatierung vorbehandelt. Danach erfolgt die Lackierung, die sich heute im allgemeinen aus einer elektrophoretisch aufgebrachten Grundierung und nachfolgend durch Spritzlackierung aufgebrachten Folgeschichten, bestehend aus einer Füllerschicht und einer anschließend aufgebrachten Lackierung aus farb- und/oder effektgebender Basislackschicht und einer Klarlackschicht zusammensetzt.

Der Umgang mit Tiefziehhilfsmitteln, wie Ziehfetten oder -ölen sowie die spätere Reinigung von diesen kann vermieden werden durch ein an sich bekanntes Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilkarosserien oder -karossenteile, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig im Coil-Coating-Verfahren eine Grundierungsschicht aus einem Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und gegebenenfalls zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf eine zweite Überzugsschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel aufgebracht wird. Danach können weitere Überzugsschichten beispielsweise durch Spritzlackierung aufgebracht werden.

An die in einem solchen Verfahren einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel werden hohe Ansprüche gestellt, die bisher nicht vollständig erfüllt werden konnten. So sind die Grundierungsüberzugsschichten verbesserungsbedürftig hinsichtlich ihrer Tiefziehfähigkeit. Dies hat sich im Falle einer beidseitigen Coil Coating-Applikation gezeigt, wobei insbesondere die auf die spätere Innenseite des verformten Teils aufgebrachte Grundierungsüberzugsschicht dem dort besonders extrem wirkenden Verformungsprozeß nicht standhält. Dies zeigt sich beispielsweise in der Simulation des Tiefziehvorgangs, bei dem aus einem beidseitig im Coil-Coating-Verfahren beschichteten Blech ein quadratisches Näschen mit abgerundeten Ecken hergestellt wird. Die Beschichtung im Bereich der Ecken auf der Innenseite des Näschen zeigt Risse oder sogar Abplatzungen, insbesondere wenn Bleche mit einer Stärke im Bereich von 0,7 bis 1,3 mm eingesetzt werden, wie sie im Automobilkarossernbau üblich sind. Weiterhin haften die im Coil-Coating-Verfahren aufgebrachten und tiefgezogenen Grundierungsüberzugsschichten nicht auf dem Substrat, wenn weitere Lackschichten aufgebracht werden. Es hat sich gezeigt, daß sich die im Coil-Coating-Verfahren aufgebrachte Grundierungsschicht ge-

meinsam mit den Folgelackschichten vom metallischen Untergrund ablöst, insbesondere im Bereich starker Verformung. Beispielsweise zeigt sich ein Ablösen der Mehrschichtlackierung im Bereich der Ecken und Kanten an der Außenseite des quadratischen Näschen, oftmals schon nach dem Einbrennen der Elektrotauchlackschicht.

Es besteht die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung lackierter Automobilkarosserien und zur Herstellung lackierter Kraftfahrzeugteile bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet. Es soll eine aufwendige Reinigung vermeiden und andererseits tiefziehähige Lackierungen liefern, die vor und nach der Beschichtung mit Folgelackschichten gut haften und keine Risse zeigen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß im Coil-Coating-Verfahren zur Herstellung einer Grundierungsüberzugsschicht ein Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht wird, das elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen und das bezogen auf seine Festharzzusammensetzung 55 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate enthält, wobei die Summe der Festharzbestandteile des Überzugsmittels 100 Gew.-% ergibt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilkarosserien, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig eine Grundierungsüberzugsschicht aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend entsprechende Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf eine zweite Überzugsschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel sowie weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß im Coil-Coating-Verfahren zur Herstellung einer Grundierungsüberzugsschicht ein Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht wird, das elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen und das bezogen auf seine Festharzzusammensetzung 55 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate enthält, wobei die Summe der Festharzbestandteile 100 Gew.-% ergibt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden mehrschichtig lackierte Automobilteile, insbesondere Karrossenteile bzw. Automobilkarosserien erhalten, die als erste Überzugsschicht eine im Coil-Coating-Verfahren beidseitig aufgebrachte Grundierung, als zweite Überzugsschicht eine elektrophoretisch abgeschiedene

Überzugsschicht sowie eine oder mehrere weitere in der Regel durch Spritzen applizierte Folgeüberzugschichten aufweisen. Als Folgeüberzugsschicht(en) kommen beispielsweise eine ein- oder mehrschichtig aufgebrachte Decklack- oder Klarlackschicht oder eine farb- und/oder effektgebende Basislack/Klarlack-Mehrschichtlackierung in Frage.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilkarossern oder -karossenteile, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig eine Grundierungsüberzugsschicht aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend entsprechende Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und gegebenenfalls zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht und eine oder mehrere Klarlackschichten aufgebracht werden, wobei zwischen dem Auftrag der Grundierungsschicht und dem Auftrag der Basislackschicht eine Zwischenschicht aufgetragen werden kann und wobei der Auftrag der Basislackschicht oder der Auftrag der Zwischenschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß im Coil-Coating-Verfahren zur Herstellung der Grundierungsüberzugsschicht ein Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht wird, das elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen und das bezogen auf seine Festharzzusammensetzung 55 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate enthält, wobei die Summe der Festharzbestandteile 100 Gew.-% ergibt.

Die Grundierungsschicht wird aus einem Grundierungsüberzugsmittel erstellt, so daß der Grundierungsüberzug im eingebrannten Zustand eine elektrisch leitfähige Überzugsschicht ergibt. Nach dem Verformen der so grundierten und gegebenenfalls zu einer Karosserie zusammengefügten Blechteile wird dann die direkt folgende Schicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel aufgebracht, das bevorzugt zu einer elektrisch isolierenden zweiten Überzugsschicht führt. Als zweite Überzugsschicht kann eine Zwischenschicht gebildet und eingebrannt werden, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen wird, die mit einer oder mehreren Klarlacküberzugschichten versehen wird.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als zweite Überzugsschicht eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel durch elektrophoretische Abscheidung gebildet, die mit einer oder mehreren Klarlackschichten überlackiert wird.

Beim Arbeiten mit einer Zwischenschicht als zweite Überzugsschicht wird bevorzugt so gearbeitet, daß die Gesamtrockenschichtdicke des Lackaufbaus bei 80 bis 130 µm, besonders bevorzugt unter 110 µm liegt.

Wird als zweite, elektrophoretisch abgeschiedene Überzugsschicht eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht gebildet, so liegt die Gesamtrockenschichtdicke des Lackaufbaus bevorzugt bei 70 bis 110 µm.

Zusammenfassend ergeben sich für die Erfindung also zwei bevorzugte Ausführungsformen:
Eine erste liegt in einem Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilkarossern oder -karossenteile, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig im Coil-Coating-Verfahren eine Grundierungs- schicht aus einem Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und gegebenenfalls zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf weitere Überzugschichten aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundierungsüberzugsmittel elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen und das bezogen auf seine Festharzzusammensetzung 55 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate enthält, wobei die Summe der Festharzbestandteile 100 Gew.-% ergibt, und daß nach dem Einbrennen der Grundierungsüberzugsschicht eine elektrisch isolierende zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen wird, die mit einer vierten, transparenten Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel überlackiert und mit dieser gemeinsam eingebrannt wird, worauf gegebenenfalls eine oder mehrere weitere transparente Überzugschichten aufgetragen werden. Dabei liegt die Gesamtrockenschichtdicke des Lackaufbaus bevorzugt bei 80 bis 130 µm, besonders bevorzugt unter 110 µm und die Trockenschichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder die Gesamtrockenschichtdicke der transparenten Überzugsschichten liegt bevorzugt bei 30 bis 80 µm, besonders bevorzugt bei 40 bis 60 µm. Die Klarlackschicht kann dabei aus einer oder mehreren Schichten bestehen, wobei die erste Klarlackschicht bevorzugt vor Auftrag der weiteren Klarlackschichten eingebrannt wird. Werden mehrere Klarlackschichten aufgetragen, so können diese aus dem gleichen oder verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln erstellt werden.

Eine zweite unabhängige und besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilkarossern oder -karossenteile, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig im Coil-Coating-Verfahren eine Grundierungsschicht aus einem Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und gegebenenfalls zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem wäßrigen Überzugsmittel aufgebracht und eingebrannt wird und diese danach mit einem oder mehreren

Klarlacküberzügen versehen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Grundierungsüberzugsmittel elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen und das bezogen auf seine Festharzzusammensetzung 55 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate enthält, wobei die Summe der Festharzbestandteile 100 Gew.-% ergibt, und daß die Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird. Dabei liegt die Gesamtrockenschichtdicke der Klarlackschicht oder Klarlackschichten bevorzugt bei 30 bis 80 µm, besonders bevorzugt bei 40 bis 60 µm und die Gesamtrockenschichtdicke der Mehrschichtlackierung liegt bevorzugt bei 70 bis 110 µm. Die Klarlacksschicht kann dabei aus einer oder mehreren Schichten bestehen, wobei die erste Klarlacksschicht bevorzugt vor Auftrag der weiteren Klarlacksschichten eingebrannt wird. Werden mehrere Klarlacksschichten aufgetragen, so können diese aus dem gleichen oder verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln erstellt werden.

Die in den Grundierungsüberzugsmitteln bezogen auf die Festharzzusammensetzung in Mengen von 55 bis 80 Gew.-% eingesetzten Polyesterpolyole sind im wesentlichen frei von olefinischen Doppelbindungen. Sie besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2000 bis 20 000, bevorzugt zwischen 3000 und 15 000 und eine Hydroxylzahl von 20 bis 50 mg KOH/g. Ihre Säurezahl liegt unter 5 mg KOH/g, bevorzugt unter 3 mg KOH/g. Sie können linear oder verzweigt aufgebaut sein und es kann sich um Mischungen von linearen Polyesterdiolen und/oder verzweigten Polyesterpolyolen handeln. Bevorzugt sind mindestens 50 Gew.-% der eingesetzten Polyesterpolyole linear aufgebaute Polyesterdiole.

Bei den in den erfindungsgemäß einsetzbaren Grundierungsüberzugsmitteln bezogen auf die Festharzzusammensetzung in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% enthaltenen aromatischen Epoxidharzen handelt es sich um epoxidgruppenhaltige aromatische Polyglycidylether oder gegebenenfalls davon abgeleitete Epoxidharze. Die Polyglycidylether gehen primär aus der Reaktion von Polypheolen, bevorzugt Dipheolen und insbesondere mehrkernigen Dipheolen mit Epichlorhydrin hervor. Die Polyglycidylether können auch aliphatische Anteile enthalten. Bevorzugt basieren sie jedoch ausschließlich auf Dipheolen. Die Esterderivate der Polyglycidylether werden gebildet durch partielle oder vollständige Umsetzung der Epoxidgruppen mit anorganischen oder organischen Säuren beispielsweise Phosphorsäure oder Carbonsäuren. Dabei ist eine nur partielle Umsetzung bevorzugt, so daß die Epoxidharze noch Epoxidgruppen enthalten. In den Grundierungsüberzugsmitteln werden bevorzugt solche aromatischen Epoxidharze einzeln oder im Gemisch so eingesetzt, daß ihr Epoxid-Äquivalentgewicht oder das der Mischung zwischen 180 und 1000 liegt. Besonders bevorzugte Beispiele für die in den Grundierungsüberzugsmitteln einzeln oder im Gemisch einsetzbaren aromatischen Epoxidharze sind die üblichen käuflichen Ep-

oxidharze, die primär aus der Reaktion von Diphenylopropan (Bisphenol A) mit Epichlorhydrin hervorgehen und deren Epoxid-Äquivalentgewicht oder das der Mischung zwischen 180 und 1000 liegt.

Als Aminoplastharze, die in den erfindungsgemäß einsetzbaren Grundierungsüberzugsmitteln in einem Mengenanteil von 0 bis 20, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Festharzzusammensetzung, enthalten sind, können die auf dem Lacksektor als Vernetzungsmittel üblichen Aminoplastharze verwendet werden. Zu geeigneten Aminoplastharzen zählen beispielsweise alkylierte Kondensate, die durch Umsetzung von Aminotriazinen oder Amidotriazinen mit Aldehyden hergestellt werden. Zu deren Herstellung werden nach bekannten technischen Verfahren Amino- oder Amidogruppen tragende Verbindungen wie Melamin, Benzoguanamin, Dicyandiamid, Harnstoff, N,N'-Ethylenharnstoff in Gegenwart von Alkoholen wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Butyl-, n-Butyl- und Hexylalkohol mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, kondensiert. Es kann sich um teilweise oder vollständig veretherte Kondensate handeln. Die Aminoplastharze können Modifizierungen aufweisen.

Solche Kondensate sind beispielsweise beschrieben in Ullmann "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Vol. A2, Kapitel "Amino resins", Seiten 115—141 (1985).

In den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Grundierungsüberzugsmitteln sind bezogen auf die Festharzzusammensetzung 10 bis 30 Gew.-% blockierte Polyisocyanate enthalten. Als blockierte Isocyanate können beliebige Di- und/oder Polyisocyanate verwendet werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, die aktiven Wasserstoff enthält. Blockierte Di- und/oder Polyisocyanate werden z. B. dadurch hergestellt, daß man ein multifunktionelles Isocyanat mindestens mit einer stöchiometrischen Menge an einer monofunktionellen, aktiven Wasserstoff (Zerewitinoff-Reaktion) enthaltenden Verbindung umsetzt. Beispiele für Polyisocyanate sind aromatische, aliphatische und (cyclo)aliphatische Diisocyanate, wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Cyclohexan-1,3 und -1,4-diisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Methylcyclohexandiisocyanat, m- oder p-Tetramethylxylylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Perhydro-2,4'-und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Xylylen-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, 3,2'- und/oder 3,4'-Diisocyanato-4-methyldiphenylmethan, sowie von Diisocyanaten abgeleitete Oligomere. Beispiele für derartige Oligomere sind durch Di- oder Trimerisierung gebildete Polyisocyanate sowie Umsetzungsprodukte von stöchiometrisch überschüssigem Diisocyanat mit Wasser, Aminen oder Polyolen. Derartige Polyisocyanate enthalten Uretdion-, Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen. Außer diesen niedermolekularen Polyisocyanaten können auch die in der Polyurethanchemie bekannten höhermolekularen Isocyanat-Polymeren auf Basis urethangruppenfreier Polyisocyanate und höhermolekularer Polyhydroxyverbindungen als Polyisocyanatkomponente eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind von aliphatischen Diisocyanaten, beispielsweise vom Hexamethylendiisocyanat, abgeleitete Polyisocyanate bevorzugt.

Mittel, die die Isocyanate blockieren, enthalten nur

eine einzige Amin-, Amid-, Imid-, Lactam-, Thio-, Hydroxyl- oder CH-acide Gruppe. Im allgemeinen werden flüchtige, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen mit niedrigen Molmassen verwendet, wie z. B. Alkohole, wie n-Butanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Furfurol, 2-Ethylhexanol, Phenole, Kresole, Dialkylaminoalkohole wie Dimethylaminoethanol, Oxime wie Methylethylketoxim, Acetonoxim, Lactame wie epsilon-Caprolactam, Imidazole wie 2-Methylimidazol, beta-Diketone, wie Acetylacetone, Malonsäurediallylester oder Acetessigsäurealkylester.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel können ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate enthalten. Zur Blockierung können auch mehr als eine Art von Schutzgruppe, beispielsweise solche mit unterschiedlicher Reaktivität, verwendet werden. Beispielsweise ist es möglich, ein Gemisch von zwei oder mehreren unterschiedlich blockierten Polyisocyanaten zu verwenden oder ein Polyisocyanat einzusetzen, das intramolekular mit zwei oder mehreren unterschiedlichen Schutzgruppen blockiert ist.

Die Polyesterpolyole, die aromatischen Epoxidharze sowie die Aminoplastharze und die blockierten Polyisocyanate ergeben zusammen den Harzfestkörper im Grundierungsüberzugsmittel, wobei der aus Aminoplastharzen und blockierten Polyisocyanaten gebildete Vernetzeranteil des Harzfestkörpers zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt.

Der Harzfestkörper kann in kleinen Anteilen von bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt unter 10 Gew.-% durch andere zusätzliche Harze und/oder Vernetzer ersetzt sein.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel enthalten elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile, die der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen, beispielsweise unter 10^8 Ohm·cm. Hierdurch wird auch Punktschweißbarkeit der Grundierungsüberzugsschicht gewährleistet. Beispiele für derartige elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile sind teilchenförmige anorganische oder organische elektrische Leiter oder Halbleiter, wie sie für diesen Zweck üblich und dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z. B. aus Aluminium, Zink, Kupfer, Edelstahl oder Molybdändisulfid. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in den Grundierungsüberzugsmitteln in einer derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt der Grundierungsüberzugsmittel beträgt der Anteil des oder der elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile. Es können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

Neben den elektrischen Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteilen enthalten die erfindungsgemäß einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel bevorzugt auch dem Fachmann bekannte Korrosionsschutzpigmente und/oder Korrosionsinhibitoren in einem Mengenanteil von

beispielsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt. Beispiele für Korrosionsschutzpigmente sind Zinkchromat, Strontiumchromat, Bleisilikat, Zinkphosphat, Aluminiumphosphat, Strontiumaluminumpolyphosphhydrat.

Neben den elektrischen Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteilen und bevorzugt enthaltenen Korrosionsschutzpigmenten können die erfindungsgemäß einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel auch andere Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten, beispielsweise in einem Pigment- plus Füllstoff/Harfefestkörper-Verhältnis von 0,05 : 1 bis 0,3 : 1. Bei diesem Verhältnis werden die elektrische Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteile und die bevorzugt enthaltenen Korrosionsschutzpigmente nicht mitgezählt. Beispiele für Pigmente und Füllstoffe, die sich von den elektrischen Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteilen und Korrosionsschutzpigmenten unterscheiden, sind übliche anorganische und/oder organische Farbpigmente und/oder Füllstoffe, wie Titanoxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, von Leitfähigkeitsrußverschiedene Ruße, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, mikronisierter Glimmer, Talkum, Kaolin, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Pyrrolopyrrolpigmente.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel neben den elektrischen Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteilen auch Gleitmittel, wie z. B. Wachse, beispielsweise in einem Mengenanteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt im Grundierungsüberzugsmittel. Bevorzugt ist dies auch dann der Fall, wenn im Grundierungsüberzugsmittel andere Bestandteile, beispielsweise bestimmte elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile, wie Graphit oder Molybdändisulfid enthalten sind, die selber Gleitmittelwirkung besitzen. Beispiele für als Gleitmittel besonders geeignete Wachse sind Wollwachs, Carnaubawachs, Montanwachs sowie Polyolefinwachs, beispielsweise Polyethylenwachs, sowie Kombinationen zweier oder mehrerer dieser Wachse.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Grundierungsüberzugsmittel können weiterhin lackübliche Additive in lacküblichen Mengen enthalten. Beispiele für übliche Lackadditive sind Katalysatoren, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Rheologiesteuerer, Netzmittel und Dispergierhilfsmittel.

Die Grundierungsüberzugsmittel weisen Festkörpergehalte von 30 bis 60 Gew.-% auf. Der Festkörper setzt sich zusammen aus dem Harzfestkörper und weiteren nichtflüchtigen Komponenten, beispielsweise den vorstehend erläuterten elektrischen Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteilen, Korrosionsschutzpigmenten, weiteren Pigmenten, Füllstoffen und Additiven, wobei der Harzfestkörper 60 bis 99, bevorzugt zwischen 70 und 95 Gew.-% des Festkörpergehalts ausmacht. Es handelt sich um Lacksysteme auf der Basis organischer Lösemittel. Beispiele sind Glykolether, wie Butoxyethanol, Butoxypropanol, Methoxypropanol; Dialkohole wie Glykole, z. B. Ethylenglykol, Polyethylenglykol; Ether, z. B. Dipropylenglycoldimethylether; Glyketherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Dimethylglutarat, Dimethyladipat, Ethylethoxypropionate; Ketone, wie Methylmethyleketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen) und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Das Grundierungsüberzugsmittel wird im Coil-Coating-Verfahren beidseitig auf ein Metallblech aufgewalzt in einer Trockenschichtdicke von 2 bis 15 µm, bevorzugt von 3 bis 10 µm. Das Einbrennen der Grundierungsüberzugsschicht erfolgt kurzzeitig bei hohen Temperaturen, beispielsweise innerhalb 30 bis 60 Sekunden in einem 300 bis 370°C heißen Konvektionsofen, wobei maximale Objekttemperaturen (PMT, peak metal temperature) zwischen 200 und 260°C erreicht werden.

Aus dem beidseitig mit der eingebrannten Grundierungsschicht versehenen Metalcoil werden in üblicher Weise Blechteile mit der gewünschten Form ausgestanzt und anschließend im Tiefziehverfahren verformt. Im Labor kann dieser Vorgang simuliert werden, indem eine Ronde ausgestanzt und zu einem quadratischen Näschen mit abgerundeten Ecken tiefgezogen wird, beispielsweise mittels der von der Firma Erichsen vertriebenen Tiefzieh-Näschen-Prüfmaschine, Original ERICHSEN, Modell 224/II. In der Praxis können so grundierte Automobilteile, wie z. B. Automobilkleinteile oder -karosserieteile wie z. B. Kotflügel, Motorhauben, Kofferdeckel, etc. erhalten werden, deren Grundierung beidseitig keinerlei Risse oder Abplatzungen aufweist. Die grundierten und verformten Teile können zu einer Karosse zusammengefügt werden. Beispiele für geeignete Fügetechniken sind Kleben und/oder Clinchen und/oder Schrauben und/oder Schweißen, beispielsweise Punktschweißen. Schweißverfahren sind bevorzugt. Die gegebenenfalls zu einer Karosse zusammengefügten Teile werden vor der Aufbringung einer oder mehrerer Folgeschichten zunächst elektrotauchlackiert.

Zur Erzeugung der zweiten Überzugsschicht werden im erfindungsgemäßen Verfahren elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel verwendet. Hierzu sind die an sich bekannten anodisch oder kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacke (ETL) geeignet.

Bei den elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmitteln handelt es sich um wässrige Überzugsmittel mit einem Festkörper bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise bis 20 Gew.-%, wobei die Untergrenze beispielsweise bei 10 Gew.-% liegt. Der Festkörper wird aus für die Elektrotauchlackierung üblichen Bindemitteln gebildet, wobei zumindest ein Teil der Bindemittel ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie gegebenenfalls zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen trägt, sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, Füllstoffen, Pigmenten und lacküblichen Additiven.

Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen der Bindemittel können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, saure Gruppen, wie $-COOH$, $-SO_3H$ und/oder $-PO_3H_2$ und die entsprechenden, mit Basen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Sie können auch kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z. B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen sein; diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonäsure, wie z. B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht beispielsweise die üblichen kathodischen Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel verwendet werden. Solche basischen Harze sind beispielsweise Pri-

märe, sekundäre und/oder tertiäre Amin gruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10 000. Beispiele für solche Basisharze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit Primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharz, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyeoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten. Sowohl die Basisharze als auch die Vernetzer können jeweils allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht sind die üblichen anionische Gruppen enthaltenden anodisch abscheidbaren Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL). Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyester, Epoxidharzestern, (Meth)acrylcopolymerharzen, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) von beispielsweise 300 bis 10 000 und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen $-COOH$, $-SO_3H$ und/oder $-PO_3H_2$ -Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Bindemittel keinen selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Die Lacke können daher auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Insbesondere bei der Realisierung der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der der farb- und/oder effektgebende Basislack elektrophoretisch abgeschieden wird, ist es bevorzugt als ETL-Überzugsmittel ein solches zu verwenden, dessen Bindemittelbasis auf Polymeren und/oder (Meth)acrylcopolymerharzen basiert, beispielsweise ein entsprechendes ATL-Überzugsmittel.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer können die ETL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente und/oder Füllstoffe in Frage, wobei die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente, z. B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente sein können. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talcum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Insbesondere im Fall der ATL-Überzugsmittel ist es möglich, Pigmentpasten zu verwenden, wie sie in den dem Fachmann bekannten zur Herstellung von Zweischichtlackierungen des Basislack/Klarlack-Typs

geeigneten, durch Spritzen applizierbaren Wasserbasislacken verwendet werden. Derartige Pigmentpasten können erhalten werden durch Anreiben der Pigmente in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz.

Als Additive sind die üblichen Additive möglich, wie sie insbesondere für ETL-Überzugsmittel bekannt sind. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischäummittel, Lösemittel, insbesondere jedoch Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht an sich bekannte, durch Spritzen applizierbare farb- und/oder effektgebende Basislacküberzugsmittel verwendet werden, wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind.

Die für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Basislacke können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Basislacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacke sind flüssige Überzugsmittel. Es kann sich um ein- oder mehrkomponentige Überzugsmittel handeln, einkomponentige sind bevorzugt. Es kann sich um Basislacksysteme auf Lösemittelbasis handeln oder es handelt sich bevorzugt um Wasserbasislacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch stabilisiert sind. Sowohl die Basislacksysteme auf Lösemittelbasis als auch die bevorzugten Wasserbasislacksysteme sind zahlreich beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der dritten Überzugsschicht verwendbaren Basislacküberzugsmitteln handelt es sich um übliche Lacksysteme, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend oder selbsttrocknend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acrylcopolymerharze verwendet werden. Im Fall der bevorzugten Wasserbasislacke sind bevorzugt Polyurethanharze enthalten, besonders bevorzugt mindestens zu einem Anteil von 15 Gew.-%, bezogen auf den Festharzgehalt des Wasserbasislacks. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/freies Isocyanat, Hydroxyl/blockiertes Isocyanat, Carboxyl/Epoxid. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Basislack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Basislacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren für die Er-

zeugung der dritten Überzugsschicht eingesetzten Basislacke enthalten neben den üblichen physikalisch trocknenden und/oder chemisch vernetzenden Bindemitteln anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente.

Weiterhin können die für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht eingesetzten Basislacke lackübliche Additive enthalten, wie z. B. Füllstoffe, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antikratermittel oder insbesondere Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Die durch Spritzen als dritte Überzugsschicht aufgebrachte farb- und/oder effektgebende Basislackschicht kann als zweischichtiges Basislacksystem bestehend aus einer ersten, modifizierten Basislackschicht und einer zweiten, den eigentlichen Farbton der Mehrschichtlackierung bestimmenden Basislackschicht appliziert werden. Dabei ist der erste Basislack modifiziert, beispielsweise indem er zusätzliche modifizierende Bindemittelkomponenten oder Füllstoffkomponenten enthält. Er kann beispielsweise aus dem anschließend applizierten, den eigentlichen Farbton bestimmenden Basislack durch Vermischen mit den zusätzlichen Komponenten hergestellt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können für die Erzeugung der vierten und gegebenenfalls weiterer Überzugsschichten oder im Falle der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung für die Erzeugung der dritten und gegebenenfalls weiterer Überzugsschichten an sich bekannte durch Spritzen applizierbare Klarlacke oder transparent farbig oder farblos pigmentierte Überzugsmittel verwendet werden, insbesondere solche wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln. Sie können lösemittelfrei (flüssig oder als Pulverklarlack) sein, oder es kann sich um Systeme auf der Basis von Lösemitteln (ein-(1K) und zweikomponentige (2K) nicht-wässrige Klarlacksysteme) handeln oder es handelt sich um wasserverdünnbare Klarlacke (ein-(1K) oder zweikomponentige (2K) Wasserklarlacksysteme), deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch stabilisiert sind. Bei den wasserverdünnbaren Klarlacksystemen kann es sich um wasserlösliche oder in Wasser dispergierte Systeme, beispielsweise Emulsionssysteme oder Pulverslurry-Systeme handeln. Die Klarlacküberzugsmittel härteten beim Einbrennen unter Ausbildung kovalenter Bindungen infolge chemischer Vernetzung aus.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Klarlacken handelt es sich um übliche Klarlacküberzugsmittel, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-,

Polyurethan- und/oder (Meth)acryl-Copolymer-Harze verwendet werden. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementären Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Carboxyl/Epoxid, Hydroxyl/Methylether, Hydroxyl/freies Isocyanat, Hydroxyl/blockiertes Isocyanat und (Meth)acryloyl/CH-acide Gruppe. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementären Funktionalitäten in einem Klarlack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Klarlacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernettern können die im erfundungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacke lackübliche Additive, wie z. B. Katalysatoren, Verlaufsmittel, Farbstoffe, Rheologiesteuerer, wie Mikrogele, NAD (= non-aqueous-dispersions), disubstituierte Harnstoffe ("sagging control agents") sowie Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien enthalten.

Der transparente Überzug kann in einer einzigen Schicht oder in Form von mehreren Schichten aus dem gleichen oder aus mehreren verschiedenen transparenten Überzugsmitteln aufgebracht werden. Zweckmäßig wird die transparente Überzugsschicht jedoch als vierte Schicht oder im Falle der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als dritte Schicht aus nur einem Klarlacküberzugsmittel aufgebracht. Bevorzugt werden dabei solche Klarlacküberzugsmittel verwendet, die eine möglichst geringe Ablaufneigung besitzen, beispielsweise festkörperreiche Klarlacke mit entsprechend eingestelltem rheologischen Verhalten. Besonders bevorzugt sind Pulverklarlacke.

Als Substrate für das erfundungsgemäße Verfahren dienen zu Coils aufgerollte Metallbleche mit einer für den Karosseriebau typischen Blechstärke von 0,7 bis 1,3 mm, beispielsweise aus Eisen, Zink, Aluminium oder entsprechenden Legierungen. Bevorzugt ist verzinktes Blech, beispielsweise verzinktes Stahlblech. Die Metalloberflächen können vorbehandelt, beispielsweise mit einer Phosphatierung und gegebenenfalls Passivierung versehen sein. Die Metalloberflächen können die im Automobilbau des Standes der Technik üblichen, für die Formgebung unter Verwendung von Tiefziehhilfsmitteln notwendigen Rauhigkeiten mit Mittenrauhwerten (R_a -Werten, vgl. DIN/EN 10130) beispielsweise von 0,6 bis 1,8 μm aufweisen. Im erfundungsgemäßen Verfahren ist es jedoch bevorzugt, Metallbleche zu verwenden mit im Automobilbau bislang unüblichen, niedrigeren Oberflächenrauhigkeiten, beispielsweise mit R_a -Werten unter 0,6 μm . Eine künstliche Aufrauung der Metallblechoberfläche ist nicht erforderlich.

Auf diese Substrate wird die erste Überzugsschicht, nämlich die Grundierung, beidseitig aus dem Grundierungsüberzugsmittel im Coil-Coating-Verfahren in einer Trockenschichtdicke von 2 bis 15 μm , bevorzugt von 3 bis 10 μm aufgewalzt. Das Einbrennen der Grundierungsüberzugsschicht erfolgt kurzzeitig bei hohen Temperaturen, beispielsweise innerhalb 30 bis 60 Sekunden in einem 300 bis 370°C heißen Konvektionsofen, wobei maximale Objekttemperaturen (PMT, peak metal temperature) zwischen 200 und 260°C erreicht werden.

Aus dem beidseitig mit der eingebrannten Grundierungsschicht versehenen Metalcoil werden nun in üblicher Weise Blechteile mit der gewünschten Form ausgestanzt und anschließend im Tiefziehverfahren verformt. Die verformten Teile können dann, gegebenenfalls zusammen mit Bauteilen aus anderen Werkstoffen, zu einer Karosse zusammengefügt werden, beispielsweise durch Kleben und/oder Clinchen und/oder Schrauben und/oder bevorzugt Schweißen. Bei den Bauteilen aus anderen Werkstoffen kann es sich beispielsweise um anderweitig vorbeschichtete oder unbeschichtete Metalle oder Kunststoffe handeln, bevorzugt sind dabei Bauteile mit elektrisch leitfähiger und elektrophoretisch beschichtbarer Oberfläche.

Auf das so erhaltene mit einer einen spezifischen Widerstand von insbesondere unter 10⁸ Ohm·cm aufweisenden Überzugsschicht versehene Substrat wird die zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel aufgetragen und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise zwischen 130 und 180°C eingebrannt. Wird die zweite Überzugsschicht aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel als Zwischenschicht aufgetragen, so erfolgt dies bevorzugt in Trockenschichtdicken von beispielsweise 5 bis 40 μm , besonders bevorzugt von 10 bis 30 μm , während der Auftrag als farb- und/oder effektgebende Basislackschicht bevorzugt in einer vom Farbton abhängigen Trockenschichtdicke von beispielsweise 10 bis 50 μm , besonders bevorzugt von 15 bis 40 μm erfolgt. Die zweite Überzugsschicht besitzt im allgemeinen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, d. h. sie weist im eingebrannten Zustand einen spezifischen Widerstand von im allgemeinen über 10⁹ Ohm·cm auf. Im Falle der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei ihr um eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht.

Der durch Elektrotauchlackierung erhaltene und im eingebrannten Zustand elektrisch isolierende Überzug kann sich, muß sich aber nicht ganzflächig über das dreidimensionale Substrat erstrecken. So ist es beispielsweise im erfundungsgemäßen Verfahren möglich, eine ganzflächige erste Beschichtung durch beidseitigen Coil Coating-Auftrag einer Grundierung aus dem Grundierungsüberzugsmittel und eine zweite Beschichtung aus dem ETL-Überzugsmittel im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats durchzuführen, d. h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

Anschließend erfolgt der Auftrag, beispielsweise ein Spritzauftrag, der dritten Überzugsschicht, beispielsweise aus einem farb- und/oder effektgebenden Basislack oder im Falle der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung aus einem Klarlacküberzugsmittel.

Ein Spritzauftrag der dritten Überzugsschicht aus dem farb- und/oder effektgebenden Basislack erfolgt in einer vom Farbton abhängigen Trockenschichtdicke von 10 bis 25 μm , beispielsweise durch Druckluftspritzen, Airless-Spritzen oder ESTA-Hochrotationsspritzen.

Im Anschluß an die Applikation einer dritten, farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsschicht erfolgt nach einer kurzen Abluftphase, z. B. bei 20 bis 80°C, der Auftrag des Klarlacks, bevorzugt im Naß-in-Naß-Verfahren. Die vierte Überzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen Klarlack oder Pulverklarlack

(in diesem Fall handelt es sich um eine Trocken-in-Naß-Applikation) aufgebracht und gemeinsam mit der dritten Überzugsschicht bei erhöhten Temperaturen beispielsweise von 80 bis 160°C eingebrannt. Gegebenenfalls können weitere Klarlackschichten aus dem gleichen oder davon verschiedenen Klarlacküberzugsmiteln aufgebracht werden.

Im Falle der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Auftrag des Klarlacks auf die zweite, die eingebrannte farb- und/oder effektgebende ETL-Überzugsschicht. Die Klarlacküberzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen oder Pulverklarlack aufgebracht und beispielsweise bei Temperaturen von 80 bis 160°C eingebrannt. Gegebenenfalls können weitere Klarlackschichten aus dem gleichen oder davon verschiedenen Klarlacküberzugsmiteln aufgebracht werden.

Der Spritzauftrag der als dritte Überzugsschicht aufgebrachten Basislackschicht und der als vierte oder im Falle der besonders bevorzugten und unabhängigen Ausführungsform der Erfindung als dritte Überzugsschicht aufgebrachten Klarlackschicht kann sich, muß sich aber nicht ganzflächig über das dreidimensionale Substrat erstrecken. So ist es im erfundungsgemäßen Verfahren bevorzugt, die dritte und/oder vierte Überzugsschicht im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats aufzubringen, d. h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

Nachstehend sind Beispiele für mehrschichtig lackierte Automobilkarossen oder -karossenteile, die mit dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, hinsichtlich ihres bevorzugten Lackaufbaus in aufsteigender Reihenfolge angegeben. Dabei gelten die vorstehend gemachten Ausführungen bezüglich der Grundierungs-, Elektrotauchlack-, Basislack- bzw. Klarlackschicht.

(1) Blech mit R_a -Wert zwischen 0,6 und 1,8 $\mu\text{m}/2$ bis 15 μm dicke Grundierungsschicht/Elektrotauchlackschicht/spritzapplizierte Basislackschicht/Klarlackschicht

(2) Blech mit R_a -Wert kleiner 0,6 $\mu\text{m}/2$ bis 15 μm dicke Grundierungsschicht/Elektrotauchlackschicht/spritzapplizierte Basislackschicht/Klarlackschicht

(3) Blech mit R_a -Wert zwischen 0,6 und 1,8 $\mu\text{m}/2$ bis 15 μm dicke Grundierungsschicht/elektrophoretisch applizierte Basislackschicht/Klarlackschicht

(4) Blech mit R_a -Wert kleiner 0,6 $\mu\text{m}/2$ bis 15 μm dicke Grundierungsschicht/elektrophoretisch applizierte Basislackschicht/Klarlackschicht

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Kraftfahrzeugteile oder -karosserien weisen mehrschichtige Lackierungen mit im Vergleich zum Stand der Technik vergleichbarem Gesamteigenschaftsniveau auf. Durch das erfundungsgemäße Verfahren kann die Verwendung separater Tiefziehhilfsmittel sowie eine Reinigung von diesen bei der Formgebung der Blechteile vermieden werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung lackierter Automobilteile oder -karosserien ohne aufwendige Reinigungsprozesse. Die Coil Coating-Grundierung übersteht die Verformung sowie die Belastung durch die Einbrennprozesse der nachfolgend aufgebrachten Lackschichten unbeschadet und haftet einwandfrei.

Beispiel (Herstellung eines mehrschichtlackierten Näpfchens)

1,6 Teile Zinkphosphat und 2,6 Teile Leitfähigkeitsruß werden in 14,0 Teilen einer 60 gew.-%igen Lösung eines Polyesterdiols (Hydroxylzahl 25 mg KOH/g, M_w 11 000) in Solvesso 150 (Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 182 bis 202°C) und 10 Teilen eines handelsüblichen Gemisches von Dicarbon-säuredimethylestern (21% Dimethyladipat, 56% Dimethylglutarat, 23% Dimethylsuccinat) angerieben. Mit 8,7 Teilen der Lösung des Polyesterdiols, 6,0 Teilen einer 60 gew.-%igen Lösung eines Polyesterpolyols (Hydroxylzahl 35 mg KOH/g, M_w 4000) in Solvesso 150, 2,0 Teilen eines mit Butanonoxim blockierten Polyisocyanats auf Basis Hexamethylendiisocyanat (75 gew.-%ig in Solvesso 100, NCO-Gehalt blockiert: ca. 11,3%), 2,6 Teilen eines mit Malonester blockierten Polyisocyanats auf Basis Isophorondiisocyanat (61 gew.-%ig in Solvesso 100, NCO-Gehalt blockiert: ca. 6,9%), 5,0 Teilen einer 92 gew.-%igen ethanolischen Lösung eines Styrol/Allylalkohol-Copolymer-modifizierten Melaminharzes vom Hexamethoxymethylmelamin-Typ, 2,2 Teilen eines Bisphenol-A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalentgewicht 190), 0,7 Teilen Polyethylenwachs, 5,5 Teilen des Gemisches von Dicarbonsäuredimethylestern, 13,1 Teilen Methoxypropylacetat und 26 Teilen Solvesso 150 komplettiert.

Ein verzinktes und phosphatiertes 0,8 mm dickes Stahlblech wird mit dem so hergestellten Grundierungsüberzugsmittel in einer Trockenschichtdicke von 3 μm durch Walzauftrag beidseitig beschichtet und in einem 345°C heißen Trockenofen 40 Sekunden eingebrannt. Dabei erreicht das Stahlblech eine maximale PMT von 216°C. Nach dem Abkühlen werden Ronden mit einem Durchmesser von 8,5 cm ausgestanzt. Die Ronden werden mit der Tiefzieh-Näpfchen-Prüfmaschine, Original ERICHSEN, Modell 224/H zu einem quadratischen Näpfchen von 40 mm mal 40 mm tiefgezogen. Die Beschichtung weist weder auf der Innen- noch auf der Außenseite Beschädigungen auf. Anschließend werden die Näpfchen mit handelsüblichem anodisch abscheidbarem Tauchlack auf der Innen- und Außenseite in einer Trockenschichtdicke von 35 μm anaphoretisch beschichtet und 20 Minuten bei 150°C eingebrannt. Es werden auf der Außenseite ein Basislack in einer Trockenschichtdicke von 18 μm und ein Acryl/Melaminharz-Klarlack in einer Trockenschichtdicke von 40 μm im Naß-in-Naß-Verfahren aufgespritzt und 30 Minuten bei 130°C eingebrannt. Die Lackierung haftet einwandfrei und weist auch sonst keinerlei Beschädigung auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobilteile oder Automobilkarosserien, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig eine Grundierungsüberzugsschicht aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und ggf. zu einer Automobilkarosserie zusammengefügt werden, worauf eine zweite Überzugsschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel sowie weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß im Coil-Coating-Verfahren zur Herstellung einer Grundierungsüberzugsschicht ein Grundierungsüberzugsmittel aufgebracht wird, das elektrische

Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, die der Grundierungüberzugsschicht im eingebrennten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugs- 5
mittel ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen, und das, bezogen auf seine Festharzzusammensetzung, 55—80 Gew.-% eines oder mehrerer Polyesterpolyole, 2—10 Gew.-% eines oder mehrerer aromatischer Epoxidharze sowie als Vernetzer 0—20 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoplastharze und 10—30 Gew.-% eines oder mehrerer blockierter Polyisocyanate enthält, wobei die Summe der Festharzbestandteile des Über-
zugsmittels 100 Gew.-% ergibt.

2. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Überzugsschicht auf die Grundierungsschicht eine Zwischenschicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel gebildet wird, welche mit einer Basislackschicht und einer oder mehreren Klarlackschichten überlackiert wird.

3. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Überzugsschicht eine farb- und oder effektgebende Basislackschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel 25
durch elektrophoretische Abscheidung gebildet wird, welche mit einer oder mehreren Klarlack-
schichten überlackiert wird.

4. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtrockenschichtdicke des Lackaufbaus 80—130 µm und die Gesamtschichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder Überzugsschichten 30—80 µm beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtrockenschichtdicke des Lackaufbaus 70—110 µm und die Gesamtschichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder Überzugsschichten 30—80 µm beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1—5, 50
dadurch gekennzeichnet, daß die im Grundierungs-überzugsmittel eingesetzten Polyesterpolyole im wesentlichen frei von olefinischen Doppelbindungen sind, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2000—20 000, eine Hydroxyzahl von 55
20—50 mg KOH/g und eine Säurezahl < 5 mg KOH/g besitzen und diese linear oder verzweigt aufgebaut sein können, wobei auch Mischungen von linearen Polyesterdiolen und/oder verzweigten Polyesterpolyolen eingesetzt werden können.

7. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackierter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß einem der Ansprüche 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Grundierungsüberzugsmittel enthaltenen Epoxidharze epoxidgruppenhaltige aromatische Polyglycidylether und/oder davon abgeleitete Epoxidharzester sind.

8. Verfahren zur Herstellung mehrschichtig lackier-

ter Automobилteile oder Automobilkarosserien gemäß einem der Ansprüche 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß Metallbleche mit Mittenrauhwerten R_a unter 0,6 µm eingesetzt werden.